AUX MANES DE MA MÈRE.

Regrets éternels!

A MON EXCELLENT PÈRE,

A MON FRÈRE ET A MES SOEURS.

A MONSIEUR DOUCET,

DOCTEUR EN MÉDECINE,

ET A MONSIEUR GRANIER,

PHARMACIEN.

Profond Respect et Reconnaissance sans bornes.

A. J. CLARY,



DES PROPRIÉTÉS
PHYSIQUES, CHIMIQUES ET TOXIQUES
DE L'ARSENIC
ET DES MOYENS DE LE RECONNAITRE DANS UN CAS D'EMPOISONNEMENT.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS,

le 7 avril 1840,

PAR ADOLPHE-JOSEPH CLARY,

DE FIGEAC, DÉPARTEMENT DU LOT.

Est majùs noxium quam utile arsenicum.





PARIS,
POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
RUE DU CROISSANT-MONTMARTRE, 12.

1840.

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Orfila.
Richard.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bouillon-Lagrange, Directeur.
Pelletier, Directeur adjoint.
Robiquet, Trésorier.

PROFESSEURS.

MM. Bussy.	Chimie.
Gaultier de Claubry.	Chimie.
Lecanu.	Pharmacie.
Chevallier; *président*.	Pharmacie.
Guibourt.	Histoire Naturelle.
Guilbert.	Histoire Naturelle.
Guyart.	Botanique.
Clarion.	Botanique.
Caventou.	Toxicologie.
Soubeiran	Physique.

Nota. *L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

DE L'ARSENIC

ET

DE SES DIVERSES PROPRIÉTÉS.

Propriétés minéralogiques.

Mon but en parlant de l'arsenic n'est pas de faire une histoire complète de ce corps, mais de donner seulement un aperçu succinct des propriétés physiques, chimiques et toxiques de ce métal, et des moyens de le reconnaître dans un cas d'empoisonnement.

L'arsenic, du grec *αρσην* homme et *νικαν* vaincre, connu des anciens sous le nom de sandaraque, était ce que nous appelons orpiment. Ce ne fut que vers l'an 1649 que Schrœnder fit connaître les propriétés de ce métal, et Brandt, en 1733, le classa parmi les corps simples métalliques. (1)

On le rencontre dans la nature sous plusieurs états : à l'état natif il est d'une texture grenue ou lamellaire, d'un gris d'acier brillant, mais se ternissant promptement à l'air, fragile, non ductile. Il existe en masses plus ou moins volumineuses, mêlé avec les sulfures d'argent, d'antimoine, de cobalt, de nikel, etc., et dans les terrains primitifs, en France et en Allemagne. M. Orfila l'a trouvé encore combiné à d'autres corps dans les terrains meubles, dans les os, et M. Tripier dans les eaux minérales d'Hamman, Mes-Koutin en Algérie : mis sur les charbons ardents il se volatilise complétement en répandant une odeur alliacée ; il pèse d'après Brisson 5, 76.

Combiné à l'oxygène, il est connu sous le nom d'arsenic blanc, d'arsenic oxydé et d'acide arsénieux. Il existe en très petite quantité seulement en efflorescence et cristallisé en petites aiguilles dans les

(1) Plusieurs chimistes classent l'arsenic parmi les corps simples métalloïdes à cause de son anologie avec le phosphore.

mines arsénifères ; ce qui donne à présumer qu'il ne s'y trouve pas naturellement, mais qu'il a été formé par quelques causes accidentelles. Il est blanc, transparent, se laissant facilement rayer par l'ongle, légèrement soluble dans l'eau. L'hydrogène sulfuré précipite cette dissolution en jaune au bout de quelques instants ; ce précipité est soluble dans l'ammoniaque. Mis sur les charbons ardents, il est réduit, et se volatilise en répandant une odeur d'ail. Il pèse 3,71 ; sa composition est d'arsenic 75, 81, oxygène 24, 19.

Il existe encore une autre combinaison d'oxygène et d'arsenic ; mais ce n'est qu'à l'état de sel formant des arséniates de différentes compositions. Ils sont tous solides, naturellement ou accidentellement colorés, plus ou moins durs et la plupart hydratés. Ils se présentent sous plusieurs formes cristallines ; la plus commune c'est le système prismatique droit. Ils donnent tous une odeur alliacée mis sur des charbons ardents ; ils ont les plus grands rapports avec les phosphates, auxquels ils se trouvent quelquefois mélangés. On les rencontre dans les mines contenant des arséniures. Ces sels les plus communs sont ceux de chaux, de cobalt, de nikel, de fer, de cuivre, etc., mêlés ou combinés avec plusieurs autres corps.

On rencontre quelquefois des arsénites, que l'on distingue des arséniates en ce qu'ils laissent sublimer, en les chauffant légèrement dans un tube à une température qui n'est pas très élevée, de l'oxyde blanc. Cependant quelques arséniates, tels que ceux dont les oxydes sont facilement réductibles, produisent dans les mêmes circonstances de l'acide arsénieux, mais à une température bien plus élevée.

Les minerais d'arsenic les plus communs dans la nature sont les sulfures, au nombre de deux :

1° Le proto-sulfure, connu sous le nom de réalgar, est d'une couleur rouge, quelque peu transparent, se laissant facilement rayer par la lame d'un couteau, cristallisant sous forme d'un prisme rhomboïdal, sans saveur sensible, brûlant avec une flamme bleuâtre qui répand à la foi une odeur d'ail et de soufre qui brûle. Chauffé dans un tube, il fond et se volatilise. La potasse caustique hydratée le reduit facilement par l'action de la chaleur. Son poids spécifique est de 3,60, sa composition, 69 d'arsenic et 31 de soufre.

2° Le deuto-sulfure ou orpiment est d'une belle couleur jaune, transparent, pouvant facilement être rayé par la lame d'un couteau, cristallisant comme le proto-sulfure ; quelquefois cependant il prend une forme lamelleuse, brûle à l'air comme le réalgar avec un odeur d'ail et d'acide sulfureux ; fusible, volatil, réductible par la potasse caustique hydratée, pesant 3,45. Sa composition, d'après M. Laugier, est 61,86 d'arsenic, et 38,14 de soufre. On rencontre ces sulfures dans les voisinages des volcans, dans les mines de plomb,

d'argent, de cobalt, etc., quelquefois l'orpiment existe dans les terrains calcaires secondaires, mais très rarement. (1)

L'arsenic est souvent allié avec d'autres métaux; tels que le fer, l'antimoine, le colbalt, le nikel, etc. Il est répandu dans presque toutes les contrées du monde; les principales mines sont en Bohême, en Hongrie, en Transylvanie, etc.

Ce métal s'obtient en brûlant, dans des fourneaux à réverbères surmontés de tuyaux horizontaux, des mines de colbalt, d'argent, d'étain arsenical ou d'autres minerais qui en contiennent. L'arsenic se volatilise, une partie en passant à l'état d'acide arsénieux et l'autre à l'état métallique, qui reste au bas du tuyau. On le purifie ensuite en le distillant dans des cornues de fonte, et il va se condenser dans un récipient en cristaux octaédriques. Il s'obtient encore en distillant l'arsenic natif, ou en réduisant son oxyde par le charbon.

L'arsenic, métal plus nuisible qu'utile, est très peu employé; il entre cependant avec le platine, l'étain et le cuivre dans la préparation des miroirs de télescope. Il donne avec les autres métaux des alliages très cassants.

Propriétés chimiques.

Obtenu comme nous venons de le dire, l'arsenic est solide, gris d'acier, brillant lorsqu'il vient d'être préparé, mais se ternissant promptement à l'air en absorbant l'oxygène, il est fragile, d'une cassure grenue ou lamellaire, sans saveur sensible; d'une odeur particulière lorsqu'on le frotte pendant quelque temps entre les mains. Sa pesanteur spécifique est de 8,308; à 180° il se volatilise sans se fondre (2), l'air bien sec n'a, à froid, aucune action sur lui; mais s'il est humide il en absorbe 8 pour 100; il en est de même de l'oxygène. Chauffé au contact de ces corps il brûle avec une flamme bleuâtre, en répandant une odeur alliacée et une fumée légèrement brune, qui blanchit peu à peu à mesure qu'elle s'élève et passe à l'état d'oxyde blanc d'arsenic.

Nous avons dit que l'arsenic à froid absorbait 8 pour 100 d'oxygène ou d'air lorsqu'ils étaient humides. Il en résulte un produit composé de 92,62 de métal, et de 7,38 d'oxygène, et en atome $Ar^8 O^3$, que M. Berzélius regarde comme un protoxyde. Ce corps est terne, absorbant facilement l'humidité de l'air avec dégagement de calorique. Chauffé en vaisseau clos, une faible chaleur le décom-

---

(1) Il importe beaucoup de ne pas confondre les sulfures d'arsenic natif avec les sulfures artificiels qui contiennent, d'après M. Guibourt, quelques traces d'acide arsénieux. D'après M. Chevallier les uns et les autres en contiendraient.

(2) D'après M. Thénard il peut être fondu sous une forte pression.

pose en arsenic et en deutoxyde. On l'obtient en exposant à l'air de l'arsenic en poudre.

A une température élevée il se volatilise, se combine à une plus grande quantité d'oxygène et passe à l'état d'acide arsénieux, oxyde blanc, deutoxyde d'arsenic, connu dans le vulgaire sous le nom de mort aux rats. Il est blanc, d'une cassure vitreuse, demi-transparent, inodore, d'une saveur âpre, mêlée d'un peu d'âcreté, et excite fortement la salivation. Chauffé dans un matras, il se volatilise au dessous du rouge cerise sous forme d'une fumée blanche, inodore et vient cristalliser à la partie supérieure en tétraèdre ou octaèdre. Mis sur des charbons ardents il est réduit, se volatilise sous forme d'une fumée légèrement brunâtre, qui répand une forte odeur d'ail, et repasse à l'état d'oxyde blanc en absorbant l'oxygène de l'air. Il est indécomposable par la chaleur, réductible par la pile. D'après M. Guibourt il pèse 3,695 lorsqu'il est opaque, et 3,783 lorsqu'il est transparent. Sa composition est de 100 de métal, et de 35,90 d'oxygène, sa formule $Ar^2 O^3$.

L'oxygène n'a aucune action sur lui; l'air le rend opaque. Plusieurs chimistes attribuent cette opacité à un changement d'agglomération moléculaire. Chauffé avec du soufre, une partie s'empare de son oxygène et passe à l'état d'acide sulfureux, qui se volatilise, et l'autre se combine avec le métal et donne un sulfure d'arsenic. En poudre, chauffé dans un tube avec du charbon et de la potasse, il est réduit, et l'arsenic vient se condenser à la partie supérieure. Il est sensiblement soluble dans l'eau, d'après les expériences de M. Guibourt l'acide opaque est plus soluble que le transparent; d'après ce même chimiste la dissolution de ce dernier rougit le papier de tournesol, tandis que celle de l'autre rétablit la couleur bleue rougie par un acide.

L'eau de chaux précipite en blanc cette dissolution, et le précipité est soluble dans un excès d'acide arsénieux. Le sulfate de cuivre ammoniacal y fait naître un précipité vert, le nitrate d'argent un jaune. Le gaz hydrogène sulfuré et sa dissolution y détermine, au bout de quelques heures, un précipité jaune de sulfure d'arsenic. On l'obtient de suite en y ajoutant quelques gouttes d'un acide (1) hydrochlorique, sulfurique, phosphorique, etc., ou quelques sels, tels que des sulfates de soude, de magnésie, du nitrate de potasse, de l'hydrochlorate d'ammoniaque, etc., qui, d'après les expériences de M. Boutigny d'Evreux, produisent le même résultat. On peut encore l'obtenir en portant la liqueur à l'ébullition.

D'après M. Orfila le précipité a lieu dans une dissolution de 0,00001 d'acide arsénieux. Les sulfhydrates ne font que jaunir la liqueur;

(1) Quelques chimistes font jouer un rôle électrique au corps qui détermine ce précipité.

mais il suffit de quelques gouttes d'un acide pour y déterminer le précipité. Il est jaune, soluble dans l'ammoniaque et reparaissant après la saturation de cet alcali. La plupart des acides le dissolvent, et l'on obtient par évaporation des cristaux, que M. Berzélius dit n'être qu'un simple mélange de l'acide dissolvant et de l'oxyde blanc d'arsenic. Ce corps s'obtient en purifiant par sublimation l'oxyde qui se forme pendant le grillage du cobalt.

L'acide arsénieux est un poison dont les effets sont les plus terribles; aussi est-il très rarement employé en médecine; mais on s'en sert assez souvent dans les arts pour chauler les grains, pour préparer le vert de Schéele, dans la chapellerie, dans la fabrication des couleurs et dans la teinture.

L'arsenic peut encore se combiner avec une plus grande proportion d'oxygène et donner un produit blanc, solide, déliquescent, incristallisable, très caustique, d'une saveur métallique nauséabonde, et rougissant fortement la teinture de tournesol. Son poids spécifique est de 3,40, sa composition est de 100 d'arsenic et de 53,14 d'oxygène, et sa formule $Ar^2 O^5$. Chauffé dans une cornue, il fond sans se volatiliser; mais si on élève davantage la température, il est décomposé en acide arsénieux qui se volatilise et en oxygène. Mis sur des charbons ardents, il se boursouffle, perd toute son eau, et se volatilise en répandant un odeur d'ail. Il est réductible, comme l'acide arsénieux, par le charbon et la potasse.

Cet acide est très soluble dans l'eau; cette dissolution rougit fortement la teinture de tournesol; elle précipite en blanc par la chaux et la baryte, en blanc bleuâtre par le sulfate de cuivre ammoniacal et en rouge brique par le nitrate d'argent. L'acide hydrosulfurique y détermine, mais beaucoup plus lentement que dans l'acide arsénieux, un précipité mêlé d'un peu de soufre : en chauffant la liqueur la précipitation a lieu à l'instant. Il peut se combiner à toutes les bases et donner des sels qui sont sans usage. Il est plus vénéneux que l'oxyde blanc d'arsenic.

On le prépare en traitant à chaud l'acide arsénieux par une eau régale composée de deux parties d'acide chlorhydrique et quatre parties d'acide nitrique; l'acide chlorhydrique dissout l'acide arsénieux, qu'attaque à peine l'acide nitrique; alors celui-ci par sa décomposition cède une partie de son oxygène à l'acide arsénieux, qui passe à l'état d'acide arsénique, et il se dégage du deutoxyde d'azote. Lorsque la liqueur commence d'épaissir, on achève de l'évaporer dans une capsule de platine. Il faut le conserver dans des flacons bien bouchés pour le priver du contact de l'air.

C'est Schèele qui le premier, en traitant des métaux tels que le fer, l'étain, le zinc, etc., par l'acide arsénique, a découvert la combinaison de l'hydrogène avec l'arsenic, et qui en a fait connaître quelques

propriétés. Plus tard, vers l'an VII, Proust fit sur ce corps des recherches plus détaillées. Vinrent ensuite Stromeyer, Gay-Lussac, Thénard, Gehlen, qui fut victime des expériences faites sur ce gaz, et autres qui en firent connaître les propriétés physiques et chimiques et ses diverses actions mis en contact avec d'autres corps. Enfin en 1830 M. Saubeiran établit qu'il existait deux arséniures d'hydrogène, fit connaître ses modes de préparation, et plusieurs documents qui ont été depuis reproduits par plusieurs autres chimistes.

L'hydrogène à l'état naissant peut donc se combiner à l'arsenic en deux proportions, et donner un composé solide et l'autre gazeux. Le premier de ces corps est solide, d'un brun rougeâtre, inodore, insipide et facilement décomposable avec dégagement de lumière quand on le chauffe au contact de l'air ou de l'oxygène. Cet hydrure s'obtient en traitant par l'eau un alliage de potassium et d'arsenic, ou en faisant bouillir ce dernier métal dans de l'eau; ce composé se précipite, et il reste en dissolution de l'acide arsénieux. Sa formule est de Ar, H^2.

La seconde combinaison d'hydrogène et d'arsenic ne peut s'obtenir qu'à l'état gazeux; il peut cependant être liquéfié à une basse température. Il brûle à l'air avec une flamme bleuâtre, et laisse déposer une matière brune sur les parois de la cloche, que M. Thénard dit être de l'arséniure d'hydrogène solide. Une forte chaleur le décompose. Chauffé avec de l'oxygène, il y a formation d'eau et d'acide arsénieux et dégagement de lumière. Tous les corps qui ont de l'affinité pour ce gaz le lui enlèvent.

Il est incolore, transparent, plus pesant que l'air, d'une odeur très désagréable, et très peu soluble dans l'eau; sa composition est Ar, H^3. Il est très délétère.

On l'obtient en traitant, dans un flacon surmonté d'un tube recourbé, du zinc et de l'arsenic par de l'acide sulfurique très étendu d'eau. L'eau est décomposée, l'oxygène oxyde le zinc, qui se combine à l'acide sulfurique, et l'hydrogène se porte sur l'arsenic pour former ce composé gazeux.

C'est sur la propriété qu'a l'hydrogène de se combiner à l'arsenic qu'est fondé l'appareil de Marsh, que nous ferons connaître en parlant des divers moyens employés pour découvrir l'arsenic dans un cas d'empoisonnement.

Le soufre peut se combiner à l'arsenic en plusieurs proportions, et donner des sulfures qui sont quelquefois employés. Nous ne parlerons que de deux, qui sont les seuls que l'on rencontre dans le commerce, le proto et le sesquisulfure.

Le protosulfure ou réalgar est un corps solide d'un rouge orangé, inodore, insipide, vénéneux par suite de la décomposition que peuvent lui faire subir les sucs gastriques; cristallisant en masses irrégu-

lières. Dans une cornue, à une température élevée, il fond et se volatilise; il brûle à l'air en répandant une odeur d'ail et de soufre, avec formation d'acide sulfureux et arsénieux. Traité à chaud par la potasse et le charbon, il se volatilise de l'arsenic métallique. L'acide nitrique le décompose en hydrogène sulfuré qui se volatilise, et en acide arsénieux qui se précipite. Il pèse 3,62; sa composition est d'un atome de métal et d'un atome de soufre. On l'obtient en purifiant celui que l'on rencontre dans la nature, ou en faisant fondre dans des proportions convenables de l'arsenic et du soufre.

Le sesquisulfure, orpiment ou sulfure jaune d'arsenic, se présente sous une belle couleur jaune, sans odeur ni saveur sensible lorsqu'il est pur. Il entre en fusion, et se volatilise en le chauffant dans une cornue ; si c'est au contact de l'air, il répand une odeur d'ail et de soufre, et il se forme de l'acide arsénieux et sulfureux. Il est réduit par le charbon et la potasse. Traité par l'acide nitrique, il laisse précipiter de l'acide arsénieux avec dégagement d'hydrogène sulfuré; on l'obtient par deux procédés différents.

1° En sublimant de l'acide arsénieux avec du soufre, une partie de celui-ci s'empare de l'oxygène de l'oxyde blanc, et passe à l'état d'acide sulfureux qui se dégage, et l'autre s'empare de la portion du métal de l'acide décomposé. Ce sulfure est sous forme de cristallisations irrégulières, et n'est qu'un mélange d'acide arsénieux et de sulfure d'arsenic. Il est composé de 94 d'acide et de 6 de sulfure; aussi est-il d'un jaune pâle et très vénéneux.

2° Ce procédé consiste à précipiter une dissolution d'oxyde blanc d'arsenic par l'hydrogène sulfuré, et on obtient une poudre d'une belle couleur jaune entièrement soluble dans l'ammoniaque, ce sulfure est moins vénéneux que le précédent, puisque ce n'est qu'un sesquisulfure sans mélange d'acide. Son poids est de 3,48, sa composition A^2, S^3.

Les sulfures sont employés en peinture et en teinture ; le sesquisulfure l'est quelquefois en médecine. Il en existe un troisième dont la composition correspond à l'acide arsénique, mais il est sans usage ; aussi nous n'en parlerons pas.

L'iode et le brôme peuvent se combiner à l'arsenic, et donner des iodures et brômures qui sont sans intérêt.

Si l'on projette de l'arsenic en poudre dans du chlore gazeux, il se produit une fumée blanche, avec dégagement d'une vive lumière et de chaleur, qui ne tarde pas à se condenser en un liquide incolore, transparent, volatil et décomposant l'eau à la température ordinaire. La composition de ce chlorure est A, Ch^3.

Le phtore donne avec l'arsenic un phtorure qui décompose l'eau bouillante, avec formation d'acide phtorhydrique et arsénieux. On l'obtient en traitant, à une douce chaleur, par l'acide

sulfurique un mélange d'acide arsénieux et de phtorure de calcium. Il a la même composition que le chlorure.

La plupart des acides ne font qu'oxyder l'arsenic sans se combiner avec lui, et donnent des produits qui ne sont que de simples mélanges. D'après M. Ampère, l'acide nitrique en contact avec de l'arsenic à une douce chaleur est décomposé ; il cède son oxygène au métal, et il y a formation d'un corps que ce chimiste regarde comme composé des deux acides d'arsenic, et qu'il nomme arséniate d'arsenic. Les acides de ce métal jouent toujours le rôle d'électro-négatif et jamais celui d'électro-positif, et forment avec les bases de véritables sels.

L'acide arsénique peut se combiner avec les bases en plusieurs proportions, et donner des arséniates plus ou moins fusibles et plus ou moins décomposables par l'action du feu, selon que les bases ont plus ou moins d'affinité pour l'oxygène; celles qui en ont peu, ou qui se suroxydent facilement, sont peu fusibles, et facilement décomposables à une température qui n'est pas très élevée. L'arséniate d'argent, par exemple, se décompose promptement, vu le peu d'affinité de cet oxyde pour l'oxygène; celui de manganèse se décompose, parceque l'acide cède une partie de son oxygène à la base qui se suroxyde facilement, et, dans les deux cas, il se volatilise de l'acide arsénieux. Mis sur des charbons ardents, ils répandent une odeur d'ail; chauffés dans un tube avec du charbon et de la potasse, l'acide est réduit, ainsi que la base, si elle appartient à une des quatre dernières classes; alors l'arsenic se volatilise ou s'allie avec le métal de la base, s'il a beaucoup d'affinité pour lui. Tous les corps avides d'oxygène le lui enlèvent, ainsi qu'à l'oxyde, s'il est facilement réductible. Ils sont tous insolubles, excepté trois : celui de potasse, de soude et d'ammoniaque; ils le sont tous dans un excès d'acide, moins celui de bismuth. La plupart des acides les font passer à l'état de surarséniates.

La dissolution d'un sel de baryte les précipite en blanc, celle de cobalt en rose, de nitrate d'argent en rouge brique, des sels de cuivre en blanc bleuâtre. Tous ces précipités sont des arséniates à base du sel précipitant. L'acide sulfhydrique et les sulfhydrates les précipitent en jaune au bout de quelques heures. Dans la composition des arséniates neutres l'oxygène de la base est à celui de l'acide comme 2 est à 5. Il existe des bi-arséniates et des arséniates sesqui-basiques. On prépare directement ceux qui sont solubles, et par double décomposition les insolubles, qui sont presque toujours des sous-sels.

La potasse donne avec l'acide arsénique un sel acide et un sel neutre. L'arséniate acide de potasse est blanc, très soluble dans l'eau, cristallisant en prismes à quatre pans terminés par des pyramides à quatre faces. Celui de soude est très déliquescent et ne cristallise que

très difficilement. L'arséniate neutre de potasse est incristallisable, tandis que celui de soude cristallise en prismes hexaèdres réguliers.

Celui de cobalt est d'une belle couleur rose, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide, résistant à une forte température sans se décomposer. Les deux acides d'arsenic combinés ensemble donnent un sel blanc cristallisant en prismes réguliers. Il est très peu soluble dans l'eau.

L'acide arsénieux donne avec les bases des sels qui se comportent à peu près comme les arséniates. Ils répandent une odeur alliacée lorsqu'on les projette sur des charbons ardents ; ils sont réductibles par le charbon et la potasse, décomposables à une température qui n'est pas très élevée : l'acide arsénieux se volatilise, et l'oxyde est réduit s'il a peu d'affinité pour l'oxygène. Les arsénites alcalins passent à l'état d'arséniates en les chauffant, et il y a de l'arsenic de mis à nu. Tous les corps avident d'oxygène les décomposent à une température qui n'est pas très élevée ; l'arsenic de l'acide se volatilise, ou il s'allie avec le métal de l'oxyde, si ce dernier est facilement réductible et qu'il ait de l'affinité pour l'arsenic. Ils sont tous insolubles exceptés trois, ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque.

Les acides forts précipitent l'acide arsénieux de ces sels, qui peut quelquefois se dissoudre dans ces acides ; le nitrate d'argent y détermine un précipité jaune, les sels de cuivre un vert. L'hydrogène sulfuré jaunit les dissolutions d'arsénites si elles sont très concentrées, et on obtient un précipité jaune en les faisant chauffer en y ajoutant quelques gouttes d'un acide. On prépare directement les arsénites solubles, et par double décomposition les insolubles. L'oxygène de l'acide est à celui de la base comme 2 est à 3.

Les arsénites de potasse et de soude sont incolores, incristallisables, et ne peuvent être obtenus qu'à l'état liquide. Celui de cuivre est sous forme d'une poudre verte insoluble dans l'eau, répandant une odeur d'ail sur les charbons ardents, en laissant un résidu de cuivre métallique. Le gaz acide sulfhydrique lui communique une couleur rouge brunâtre, mélange de sulfure d'arsenic et de sulfure de cuivre. Il s'obtient en décomposant à une douce chaleur une dissolution de sulfate de cuivre par de l'arsénite de potasse; il se forme à l'instant un précipité connu sous le nom de vert de Schèele, qu'il faut laver à plusieurs reprises à l'eau chaude et faire sécher. On connaît encore un autre composé vert, qui n'est qu'un mélange d'arsénite et d'acétate de cuivre, connu sous le nom de vert de Schweinfurt, qui s'obtient en traitant une dissolution de vert de gris dans du vinaigre. Par l'acide arsénieux, et faisant bouillir la liqueur avec une légère dissolution de potasse, il se précipite une poudre verte, qu'il faut laver et faire sécher. Il n y a guère que l'arsénite de cuivre qui soit employé.

Tous les arséniates et arsénites sont peu employés en médecine. Ils sont tous très vénéneux, et ont beaucoup d'analogie par leurs propriétés physiques et chimiques avec les sels de phosphore.

Propriétés toxiques.

L'arsenic est sans doute un des poisons le plus souvent mis en usage par les empoisonneurs et dont les effets sont les plus terribles, à cause des douleurs atroces qu'éprouve le malade avant de mourir et des suites funestes que laisse ce poison, quand toutefois on a le bonheur d'échapper à la mort, ce qui arrive très rarement.

Ce poison paraît agir différemment sur l'économie animale par les douleurs plus ou moins vives, qui se font quelquefois à peine sentir, qu'éprouve le malade qui est sous l'influence de l'arsenic. On ne sait trop à quoi attribuer cette différence d'action. Ce corps agit par absorption et en déterminant en même temps une vive inflammation, et quelquefois même en corrodant les parties avec lesquelles il est en contact. Il détermine toujours la mort à une faible dose chez l'homme et les animaux; les plantes même périssent en les arrosant avec une dissolution d'acide arsénieux.

Ayant pendant plusieurs jours arrosé une plante avec de l'acide arsénieux, elle finit par s'étioler au bout de quelque temps, et sa décoction me donna de l'arsenic, en quantité notable, à l'appareil de Marsh. Je m'étais assuré que la terre où poussait la plante n'en contenait pas.

Ayant fait avaler à un chien de moyenne taille 2 décigrammes environ d'acide arsénieux, au bout de deux heures à peu près, l'animal a paru très souffrant; il était en proie à de fortes nausées; des vomissements sanguinolents n'ont pas tardé à survenir. L'animal paraissait par instant simplement abattu; mais les convulsions ne tardaient pas à le reprendre. Tous ces symptômes ont duré pendant une heure, au bout de laquelle il est mort dans de vives douleurs.

L'homme sous l'influence de ce poison commence à ressentir dans quelques heures, selon qu'il en a avalé une plus ou moins grande quantité, une vive chaleur accompagnée de douleurs d'estomac et de fortes coliques, ce qui fait que le malade est très altéré. La respiration devient fréquente et gênée, la figure paraît par instant très animée. Il est en proie à de fortes nausées, et les vomissements ne tardent pas à survenir; ils sont même quelquefois mêlés de matières sanguinolentes. Il est parfois absorbé et paraît être dans une parfaite tranquillité, qui ne tarde pas à être troublée par d'horribles convulsions qui font que le malade a de fortes crispations de nerfs et se

roule sur la terre jusqu'à ce que la mort vienne porter un terme à ses trop longues souffrances. (1)

Des préparations arsenicales appliquées sur quelques parties du corps, agissant par absorption, sont portées dans toute la circulation, déterminent une vive inflammation et par suite la mort. M. Roux, professeur à la Faculté de Médecine de Paris, a consigné un fait analogue, la mort d'une malade de l'Hôtel-Dieu à la suite de l'application de la pâte du frère Come sur un sein cancéreux. Cette femme a éprouvé tous les terribles accidents que déterminent les empoisonnements arsenicaux sans avoir pu la sauver. Aussi le médecin doit-il toujours veiller et suspendre le traitement aux moindres symptômes qu'éprouve le malade. Il serait même très prudent de ne jamais employer ces sortes de médicaments, qui donnent des résultats bien peu satisfaisants, d'autant mieux qu'il serait très facile de les remplacer par d'autres qui ne présenteraient pas tous ces inconvénients, sans pour cela en être moins bons.

Des moyens de reconnaître l'arsenic dans un cas d'empoisonnement.

Si l'arsenic est la substance que l'on rencontre le plus souvent dans un cas d'empoisonnement, heureusement qu'à l'aide de la chimie, grâce aux nombreuses expériences qu'ont faites les toxicologistes, on est parvenu à trouver des moyens presque sûrs pour reconnaître les plus légères traces d'arsenic introduit dans l'économie animale dans le but de donner la mort.

Les recherches chimicolégales à faire dans un empoisonnement porteront sur trois cas : 1° s'assurer s'il n'existe pas quelques restes du poison, soit en morceau, soit en poudre, soit en dissolution dans de l'eau. 2° On cherchera le poison, soit dans des mélanges ou dissolutions animales et végétales, soit dans des matières vomies où celles contenues dans l'estomac et les intestins. 3° Dans le cas ou les matières susdites viendraient à manquer, ou qu'elles n'auraient pas donné de résultats satisfaisants, on sera alors forcé de diriger ses recherches sur le cadavre même. Nous allons faire connaître les procédés à suivre dans ces trois cas le plus clairement qu'il nous sera possible.

Restes du poison.

Si la substance qui a servi à l'empoisonnement est en morceaux blancs demi-transparents ou ternes, d'une cassure vitreuse, d'une

(1) C'est à M. Devergie que nous empruntons tous ces détails.

saveur âpre, styptique, qui excite la salivation, ou sous forme de poudre blanche ayant l'aspect du sucre, produisant au goût la même saveur que celle dont nous venons de parler, qui mis sur les charbons ardents répande une odeur alliacée en laissant dégager une fumée brunâtre qui blanchit à mesure qu'elle s'élève dans les airs, (1) on pourra être presque certain que c'est de l'acide arsénieux. Pour s'en assurer encore d'avantage il suffira d'introduire dans un tube de verre un peu de cette substance en poudre mélangée avec du charbon et de la potasse, ayant soin d'effiler le tube pour éviter la perte de la fumée et son oxydation ; chauffant ensuite jusqu'au rouge, l'arsenic métallique viendra se condenser à la partie supérieure du tube sous forme d'une tache terne, d'un gris d'acier, qui rendra le tube miroitant; on le distinguera du mercure, avec lequel on pourrait le confondre, en chauffant le tube ouvert des deux côtés; alors l'arsenic se sublimera sous forme d'une poudre blanche d'acide arsénieux, ce que ne fait pas le mercure, qui conserve sa couleur. En traitant ces taches par l'acide nitrique, évaporant à siccité, on obtiendra un produit blanc qui, dissous dans l'eau distillée et traité par les réactifs que nous allons décrire en parlant des moyens de reconnaître les dissolutions aqueuses, donnera tous les précipités qui caractérisent l'arsenic.

L'arsenic et son protoxyde se reconnaîtront aux caractères suivants, en morceaux d'un gris d'acier, brillant ou terne et fragile, ou en poudre grise noirâtre qui, chauffée au contact de l'air sur un corps quelconque dont la température sera assez élevée, laissera dégager une forte odeur d'ail et une fumée qui se condensera sous forme de petits cristaux blancs, qui, dissous dans l'eau distillée, se traitera par les réactifs ordinaires.

Les sulfures d'arsenic, quoiqu'ils ne soient pas vénéneux par eux-mêmes, déterminent quelquefois la mort par suite de la décomposition que peuvent leur faire subir les sucs gastriques. Le proto-sulfure en morceaux ou en poudre est d'une couleur rouge orangé, donnant une odeur d'ail et de soufre quand on le projette sur des charbons ardents. Il est facilement réduit par le charbon et la potasse, en le chauffant dans un tube de verre. Le deuto-sulfure en morceaux ou en poudre d'une belle couleur jaune citron répand à la fois une odeur d'ail et de soufre sur les charbons ardents; il est réductible par le charbon et la potasse : en faisant bouillir les deux sulfures dans de l'eau distillée, on a une dissolution d'acide arsénieux et un dégagement d'hydrogène sulfuré. Traités par l'acide nitrique on obtient les mêmes produits, évaporant cette dissolution à siccité et repre-

(1) L'acide arsénieux ne donne d'odeur alliacée que sur les charbons ardents ou sur les corps qui n'en produisent pas dans la combustion.

nant par l'eau distillée ; il est alors facile de reconnaître l'acide arsénieux par les moyens que nous allons indiquer.

Les empoisonnements par l'arsénite de cuivre sont aussi assez fréquents, à cause de son grand usage dans les arts (1). Il est sous forme d'une poudre vert-pré qui, mise sur les charbons ardents, répand une odeur d'ail, et laisse pour résidu du cuivre métallique; prenant une couleur rouge brunâtre, en y faisant passer un courant de gaz sulfhydrique, mélange de sulfure de cuivre et d'arsenic. Il suffit pour séparer ce dernier de les chauffer dans un tube ou de traiter ces deux sulfures par l'ammoniaque, qui dissout seulement celui d'arsenic, que l'on obtient en saturant cet alcali par un acide. Faisant bouillir l'arsénite de cuivre avec une dissolution de potasse, il y a précipitation de deutoxyde de cuivre et formation d'arsénite de potasse; traitant ensuite cette dissolution par les moyens ordinaires, on a tous les précipités qui caractérisent ce métal.

Si le poison est simplement dissout dans l'eau, c'est presque toujours alors de l'acide arsénieux, et la liqueur présente les caractères suivants : elle est incolore, inodore, d'une saveur âpre, styptique et excitant fortement la salivation. Elle peut présenter, d'après M. Guibourt, les réactions acides et alcalines sur la couleur de tournesol, selon qu'elle a été faite avec de l'acide transparent ou opaque : aussi ne doit-on jamais se confier à ce réactif dans un cas d'expertise.

Cette dissolution précipite en blanc par l'eau de chaux (le précipité est soluble dans un excès d'acide arsénieux), par le sulfate de cuivre en vert et par le nitrate d'argent en jaune. Lorsque ces deux réactifs sont combinés avec l'ammoniaque, qui ne doit pas être en excès parceque le précipité est soluble dans cet alcali, ils sont bien plus sensibles. Le nitrate d'argent serait le meilleur réactif, car il suffit d'une bien minime quantité de poison pour déterminer le précipité; mais il peut gravement induire en erreur, ainsi que le sulfate de cuivre ammoniacal, lorsqu'on a à opérer sur des matières animales ou végétales colorées; car le premier peut donner un précipité, produit par quelques chlorures qui pourraient être colorés en jaune si la liqueur l'était, et qu'ensuite ils donnent avec les sels de phosphore la même réaction qu'avec les sels d'arsenic. Le second, étant naturellement bleu, donnerait un précipité vert avec une liqueur jaune, ce qui pourrait induire en erreur un chimiste peu expérimenté dans ces sortes d'expériences : aussi ne faut-il jamais s'en rapporter seulement à des réactifs si infidèles, et avoir toujours recours à l'hydrogène sulfuré, comme un des plus sûrs et des plus sensibles,

(1) On l'employait il y a quelque temps à la coloration des bonbons ; on s'en sert même encore pour colorer les papiers qui enveloppent les sucreries; ce qui peut occasionner de graves accidents.

et à la réduction du métal, et ne regarder les autres que comme indice.

Le gaz hydrogène sulfuré et sa dissolution colorent cette liqueur en jaune, et forment au bout de quelque temps un précipité de la même couleur, que l'on peut obtenir de suite en chauffant la liqueur ou en y ajoutant quelques gouttes d'un acide (1). Si la dissolution était trop étendue, on pourrait la rapprocher, après avoir ajouté quelques grains de potasse à l'alcool pour fixer l'acide arsénieux. Le précipité obtenu est du sulfure d'arsenic d'une belle couleur jaune citron, soluble dans l'ammoniaque, et que l'on peut faire reparaître de suite en saturant cet alcali par un acide ; recueillant ce précipité avec soin, le chauffant, après l'avoir fait sécher, avec le charbon et la potasse dans un tube de verre, on obtient de l'arsenic métallique, qui vient se condenser sur les parois supérieures du tube, et qui présente les caractères dont nous avons parlé. Les hydro-sulfates donnent aussi un précipité jaune, mais la réaction est moins sensible.

Poison mélangé avec des aliments ou avec des matières contenues dans le tube digestif.

Lorsque l'acide arsénieux est mélangé avec des boissons ou des aliments solides, il ne change pas sensiblement l'aspect ni le goût de ces substances végétales ou animales ; quelquefois au contraire il leur communique une espèce d'âpreté qui est loin d'être désagréable. Dans ces circonstances il est très difficile de reconnaître par les réactifs ordinaires les traces de quelques préparations arsenicales, à cause des variations que subissent les précipités dans ces divers véhicules. Le sulfate de cuivre ammoniacal ne précipite pas les infusions de thé arsenicales, et précipite le vin en bleu noirâtre. Le nitrate d'argent ammoniacal n'est pas lui-même plus fidèle, puisqu'il donne un précipité jaune avec la décoction d'ognons non empoisonnée. L'hydrogène sulfuré doit toujours être préféré dans ces circonstances, quoiqu'on ne doive pas s'en rapporter entièrement à lui, surtout si la liqueur avait une teinte jaunâtre. On doit faire alors la réduction du sulfure obtenu, en y apportant toutes les précautions que nous indiquerons.

Si les liquides sont colorés, on les décolorera soit en les faisant bouillir avec du charbon, soit en y faisant passer un courant de chlore. En traitant ensuite la liqueur par l'hydrogène sulfuré, on obtiendra un précipité jaune par le moyen de quelques gouttes d'acide, et en portant à l'ébullition, surtout si on a décoloré par le chlore.

(1) Il faut essayer l'acide avant de s'en servir pour s'assurer s'il ne contient pas d'arsenic.

On coagule le lait en le faisant bouillir avec quelques gouttes d'acide ; on fait ensuite passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le petit lait préalablement filtré, et on obtient un précipité jaune de sulfure d'arsenic, que l'on réduit par le charbon et la potasse. Nous indiquerons tout à l'heure les procédés à suivre pour extraire le poison du caseum, en parlant des substances solides.

Si on a à opérer sur du bouillon gras, et qu'il ne donne pas de précipité par l'hydrogène sulfuré, on le fera bouillir pendant quelque temps avec de l'acide nitrique pour détruire les matières animales; y faisant passer ensuite un courant d'acide sulfhydrique, après avoir toutefois saturé l'excès d'acide azotique par de la potasse, il se formera un précipité jaune, mêlé de soufre et de quelque peu de matières animales non entièrement décomposées, qu'il suffira de laver avec de l'eau ammoniacale et de saturer ensuite cet alcali pour avoir ce sulfure à l'état de pureté. On peut encore, si on veut, traiter ce bouillon par le procédé de Rapp, dont nous parlerons plus loin.

Si le poison est mélangé avec des aliments solides il faut en faire bouillir une partie dans de l'eau distillée pendant un quart d'heure, évaporer ensuite à siccité au bain-marie avec précaution, puis reprendre par l'eau distillée et traiter cette dissolution par les réactifs ordinaires. Desséchez le reste avec le résidu de la décoction, que vous pulvériserez et brûlerez ensuite dans un ballon de verre, dans lequel vous aurez fait fondre une certaine quantité de nitrate de potasse. Il faut apporter beaucoup de soin à cette opération, ne jeter la poudre que par petits fragments, attendre que la matière soit complétement brûlée avant d'y en ajouter d'autre, afin qu'elle ait le temps de se décomposer et qu'elle ne soit pas rejetée en dehors du ballon par un trop fort dégagement de gaz ; il ne faut pas non plus trop élever la température, qui pourrait occasionner la rupture du vase et la perte des matières. L'opération sera terminée lorsqu'il ne se dégagera plus de gaz et que le liquide du fond du vase sera complétement incolore. Étendez alors d'eau distillée cette liqueur, qui contient du nitrate et nitrite de potasse, du carbonate, de l'arséniate et arsénite de potasse et quelques autres sels préexistants ; décomposez cette dissolution par de l'acide sulfurique : il restera dans la liqueur du sulfate de potasse et de l'acide arsénique, que vous précipiterez par un courant d'hydrogène sulfuré, y ajoutant quelques gouttes d'acide et portant à l'ébullition. Le sulfure obtenu sera privé du soufre qu'il contient en le lavant avec de l'eau ammoniacale et en saturant cet alcali. On le réduira ensuite par le charbon et la potasse. Agissez de même pour le caseum obtenu du lait et pour tous les autres mélanges solides prétendus empoisonnés.

Si on avait à opérer sur des matières de vomissement ou celles contenues dans le tube digestif, on les ferait bouillir dans de l'eau

distillée, après s'être assuré toutefois qu'elles ne contiennent pas de fragments d'arsenic. Après avoir filtré cette décoction, évaporez à siccité, reprenez par l'eau distillée et traitez par l'hydrogène sulfuré et les procédés déjà indiqués. On pourrait encore dessécher ces matières et les traiter par le procédé de Rapp.

Recherches sur le cadavre.

Il peut se faire que les matières des vomissements ou celles contenues dans l'estomac et les intestins ne donnent pas de l'arsenic, malgré tous les moyens que nous venons d'indiquer, ou qu'on ait fait disparaître ces mêmes matières pour les dérober aux recherches chimiques. Il faudrait alors avoir recours au procédé fondé sur la propriété qu'a l'acide arsénieux, ainsi que les autres préparations arsenicales introduites dans l'économie animale, de se porter dans le torrent circulatoire et d'être absorbé par toutes les parties du corps. Cette opération consiste à faire bouillir dans une chaudière en fonte ou en cuivre (1) pendant plusieurs heures avec de l'eau distillée tout le cadavre, préalablement coupé à petits morceaux. M. Orfila a prouvé clairement dans l'empoisonnement de Soufflard que l'on pouvait retirer de l'arsenic de toutes les parties d'un cadavre empoisonné. Ayant fait bouillir séparément le cœur, les poumons et les membres, toutes ces parties lui ont donné de l'arsenic métallique à l'appareil de Marsh, que nous allons décrire.

Des chimistes ayant extrait du corps de l'homme des quantités d'arsenic, à la vérité très faibles, dans le but de prévenir l'objection que pourrait faire naître le défenseur de l'accusé, M. Orfila s'est assuré par plusieurs expériences consécutives auxquelles il a apporté tous les soins que ces sortes de travaux réclament, que ce métal n'était pas attaqué par de simples ébullitions, même longtemps prolongées, et que pour l'obtenir il fallait avoir recours aux acides les plus puissants. L'expert ne doit cependant pas perdre de vue cette circonstance, qui pourrait l'induire gravement en erreur.

La marche à suivre dans les recherches à faire sur le cadavre soupçonné consiste à le couper par petits morceaux, et à le faire bouillir avec de l'eau distillée dans une chaudière de fonte ou de cuivre. L'ébullition doit se prolonger pendant plusieurs heures; il faut y ajouter quelques grains de potasse à l'alcool, pour transformer en arséniate ou arsénite les acides d'arsenic qui peuvent être contenus dans le cadavre, remplacer l'eau à mesure qu'elle s'évapore, et essayer de temps en temps la décoction par le papier de tournesol, afin de la

(1) M. Orfila s'est assuré par plusieurs expériences que quand bien même la chaudière de fonte ou de cuivre contiendrait de l'arsenic, il n'était pas attaqué par une longue ébullition.

saturer par la potasse si elle était acide. L'ébullition terminée, passez la liqueur à travers un linge, exprimez, laissez refroidir et enlevez la graisse qui peut s'être figée pour la faire bouillir une seconde fois, afin de lui enlever tout le poison, qu'elle aurait pu retenir; passez, et mêlez ce second bouillon au premier, après l'avoir séparé de la graisse.

Le bouillon ainsi obtenu est soumis à un courant d'hydrogène sulfuré; ajoutez alors quelque gouttes d'acide chlorhydrique ou tout autre acide, portez pendant quelques minutes à l'ébullition et laissez ensuite le précipité se former à une douce chaleur. Il lui faut quelquefois plusieurs jours pour se faire, à cause de la matière animale qui le retient avec force.

Lorsque la précipitation est complète décantez, filtrez les dernières portions qui contiennent le sulfure, que vous laverez à plusieurs reprises avec de l'eau distillée ammoniacale, qui dissout seulement tout le sulfure d'arsenic. Saturant cet alcali par un acide, vous aurez un sulfure presque débarrassé de toutes ses impuretées, que vous réduirez ensuite par le charbon et la potasse. On peut encore le traiter par l'acide nitrique, l'évaporer à siccité, reprendre par l'eau distillée, et traiter la dissolution par les réactifs ordinaires.

Le liquide provenant de la décantation et des lavages contient encore de l'arsenic, qu'il n'est pas très facile d'obtenir; cependant en y apportant tous les soins, que nous allons faire connaître, on parvient à en retirer tout l'arsenic. Pour cela on l'évapore à siccité après y avoir ajouté 500 grammes environ de nitrate de potasse, et plus s'il est nécessaire; on peut même y mêler la graisse et le résidu de la filtration; on pulvérise ces matières desséchées, on en projette ensuite une petite quantité dans un creuset porté au rouge noir, et s'il restait quelques parcelles qui ne fussent pas entièrement brûlées, on y ajouterait du nitrate de potasse en assez grande quantité pour décomposer toute la matière animale. On continuera ensuite de projeter par petite portion, et on attendra avant d'y en ajouter d'autre que la combustion soit complète, ce que l'on reconnaîtra lorsqu'il n'y aura plus de point noir dans le creuset. L'opération terminée, il restera des cendres qui contiendront divers produits, tels que du nitrate de potasse excédant, de l'hypoazotite de potasse, de l'arséniate, du carbonate de potasse et divers autres sels, que l'on décomposera par l'acide sulfurique, après avoir délayé les cendres dans de l'eau distillée : il faut verser l'acide par petite portion pour éviter la perte du liquide qu'occassionnerait une trop grande effervescence. Il y a pendant la décomposition une forte élévation de température. Quand il ne se dégage plus de gaz, on porte à l'ébullition pour en chasser l'acide azoteux; on laisse ensuite refroidir et reposer la liqueur, qui contient beaucoup de sulfate de potasse et de l'acide arsénique; on

décante, on traite le liquide par l'hydrogène sulfuré, et on réduit le sulfure obtenu par le charbon et la potasse. (1)

C'est probablement d'après les expériences de Proust, qui fit remarquer un dépôt brun d'arsenic sur les parois de la cloche après la combustion de l'hydrogène arsénié, que Sérullas eut l'idée de l'employer à la recherche de ce métal dans un cas de médecine légale. A cet effet il mélangeait les matières suspectes préalablement desséchées avec de l'antimoine et de la crême de tartre, et, en les calcinant ensuite dans un creuset, il obtenait un alliage qui par sa décomposition dans l'eau laissait dégager de l'hydrogène arsénié.

Mais ces résultats sont loin d'être comparés par leur exactitude au procédé employé par Marsh, simplifié par les nombreux travaux et les nombreuses expériences de MM. Orfila, l'Assaigne, Chevallier et autres chimistes, capable de découvrir les plus faibles quantités d'arsenic qui pourraient échapper à tous les réactifs. Il est basé de même sur la propriété qu'à ce métal de se combiner à l'hydrogène, et de donner un gaz inflammable qui laisse déposer sur un corps froid pendant la combustion des taches d'arsenic.

L'appareil (2) employé à cette opération est le même que celui qui sert à la préparation du gaz hydrogène; c'est un flacon surmonté de deux tubes, l'un droit qui vient plonger dans le liquide, et l'autre recourbé en angle qui doit être en dehors et effilé à l'autre extrémité : c'est par là que sort le gaz hydrogène arsénié qui doit être enflammé. Vous introduisez alors dans le flacon de l'eau, de l'acide sulfurique et du zinc. Il faudra s'assurer, avant d'y mêler les préparations provenant des recherches faites sur les substances prétendues empoisonnées, que l'acide et le zinc ne contiennent pas d'arsenic. Pour cela enflammez l'hydrogène qui se dégage; mais il faut pour éviter un explosion attendre que ce gaz ait chassé tout l'air contenu dans l'appareil. Vous approchez ensuite une capsule de porcelaine de la flamme, et si au bout de deux ou trois minutes vous n'obtenez pas des taches, vous pourrez être certain que les matières employées ne contiennent pas d'arsenic. Vous verserez alors la liqueur provenant de la décomposition par l'acide sulfurique, des cendres obtenues de la combustion du bouillon évaporé avec du ni-

(1) En procédant à la réduction du sulfure, si on craignait d'être induit en erreur par la carbonisation de quelques petites quantités de matières animales qu'il pourrait contenir, il faudrait chauffer légèrement le tube avant de l'effiler pour la décomposer entièrement, et on opérerait ensuite comme il a été prescrit.

(2) Dans le but de prévenir les explosions qui pourraient avoir lieu et la perte du gaz, on peut se servir de l'appareil du briquet hydroplatinique, qui ne laisse dégager du gaz qu'à proportion qu'on en a besoin. Il est inutile de le décrire; son grand usage doit l'avoir fait connaître de tout le monde.

trate de potasse, ou de celle des sulfures par l'acide nitrique (1). Attendez quelques minutes avant de l'allumer. Il faudra aussi éviter une trop vive flamme, qui volatiliserait les taches à mesure qu'elles se formeraient

L'appareil ainsi monté, le gaz hydrogène brûle avec une flamme violette, que l'on dirige sur les parois internes et externes d'une capsule de porcelaine, sur laquelle il se forme au bout de quelques secondes des taches d'arsenic, si toutefois la liqueur en contient. Elles sont d'un brun plus ou moins foncé, miroitantes; la flamme de l'hydrogène suffit pour les volatiliser au bout de quelques secondes, ce qui sert à les distinguer des taches que produit l'hydrogène antimonié, qui ne disparaissent qu'après plusieurs minutes, même pas entièrement, et de celles que pourraient fournir des matières organiques qui ne changent pas. Les taches d'arsenic et d'antimoine sont également solubles dans l'acide nitrique; mais l'arsenic donne en évaporant ces dissolutions un résidu blanc, et l'antimoine un jaunâtre d'oxyde d'antimoine. Le premier prend une teinte rouge brique par le nitrate d'argent, tandis que l'antimoine ne change pas de couleur.

Après avoir reçu plusieurs taches en dedans et en dehors de la capsule, on dirige la flamme de l'appareil dans un tube ouvert aux deux extrémités, sur les parois duquel il se formera près de la flamme des taches brunes, un peu plus loin des taches blanches d'oxyde arsénieux, et à l'autre extrémité du tube, il se dégagera une forte odeur d'ail. En traitant toutes ces taches par de l'acide nitrique, évaporant, reprenant par l'eau distillée et essayant par les réactifs ordinaires on obtiendra tous les précipités qui caractérisent l'arsenic.

M. Chevallier a fait connaître un procédé pour obtenir des lamelles d'arsenic, quand bien même la liqueur n'en contiendrait que trois centigrammes, ce que ne fait pas l'antimoine. Pour cela il introduit plusieurs morceaux de porcelaine dans un tube ouvert aux deux extrémités, qu'il entoure de charbons ardents à l'endroit seulement où se trouvent les fragments. Il fait ensuite passer l'hydrogène arsénié non enflammé dans le tube rougi, où il se brûle et laisse déposer, à deux ou trois centimètres au-delà de la porcelaine, des lamelles d'arsenic qui se détachent d'elles-mêmes. Tels sont les divers procédés à suivre dans une expertise chimicolégale.

Dans toutes ces opérations le pharmacien chimiste doit apporter le plus grand sang-froid possible, de la prudence et tout son savoir; se bien assurer d'avance que les réactifs et les instruments qu'il emploie ne contiennent pas d'arsenic. Il ne devra pas se laisser

(1) Il est nécessaire de décomposer les sulfures en oxyde d'arsenic avant de les mettre dans l'appareil; il faut même éviter d'y introduire de l'acide nitrique, qui pourrait occasionner une vive explosion.

influencer par des préventions qui pourraient l'induire en erreur. Il fera part de ses doutes toutes les fois qu'il ne sera pas chimiquement convaincu, et nedevra pas perdre de vue que de son affirmative il peut en résulter de graves conséquences.

Contre-poison.

Tous les moyens employés jusqu'à ces derniers temps contre l'empoisonnement par l'arsenic avaient toujours été inutiles, et l'on se voyait forcé de laisser périr dans de cruelles souffrances les personnes empoisonnées, sans que la science pût venir à leurs secours. La plupart des anti-dotes proposés aggravaient souvent la position du malade au lieu de le soulager; lorsque M. Bunsen proposa le peroxyde de fer hydraté délayé dans de l'eau comme un contre-poison efficace, et que l'on pouvait faire prendre à haute dose, sans nuire au malade. Il faut l'administrer le plus promptement possible délayé dans de l'eau tiède, en faire avaler plusieurs hectogrammes au malade; car le poison étant promptement absorbé, l'anti-dote ne pourrait plus agir sur la partie qui aurait été portée dans le torrent circulatoire, et on courrait le risque de ne pouvoir sauver le malade. On peut, si on veut, avant de lui faire prendre le contre-poison le faire vomir, soit avec de l'huile qui ne dissout pas les préparations arsénicales, soit en lui titillant la luette. On lui fait ensuite avaler de l'hydrate de peroxyde de fer délayé dans l'eau en grande quantité, avant et après même les vomissements. M. Soubeiran, M. Guibourt et autres toxicologistes, se sont assurés physiologiquement et chimiquement des bons effets de ce contre-poison par plusieurs expériences.

On prépare ce peroxyde en traitant de la limaille de fer par de l'acide nitrique à une douce chaleur. La réaction terminée, on l'étend à peu près de douze fois son volume d'eau, et l'on précipite cette dissolution par un excès d'ammoniaque. On le lave ensuite avec de l'eau distillée, pour le débarrasser de cet excès d'alcali, et on le conserve sous forme de gelée dans des flacons bien bouchés. On peut encore le préparer avec le sulfate de fer suroxydé en le faisant bouillir dans de l'acide nitrique, et le précipitant par l'ammoniaque.

Dernièrement une commission a été chargée de faire des recherches pour s'assurer si le peroxyde de fer sec, connu sous le nom de sous-carbonate de fer, n'était pas aussi bon comme anti-dote que le gélatineux. Les nombreuses expériences des membres de cette même commission prouvent qu'il est préférable au dernier à cause de la difficulté qu'on a de le conserver, et qu'il faut en outre en faire avaler une trop grande quantité avant d'avoir pu saturer tout l'acide arsénieux, puisque cette préparation n'en contient que 0,03 du sec. Aussi le résultat est-il plus certain en faisant prendre 150 à 160 grammes de peroxyde sec

delayé dans du gélatineux , étendu ensuite d'eau tiède et à en gorger le malade.

Il serait à désirer que tous les pharmaciens eussent dans leurs officines non seulement du peroxyde de fer hydraté gélatineux, mais encore plusieurs kilogrammes de sous-carbonate de fer; car un moment de retard peut aggraver la position du malade, et la mort survenir faute de secours.

Cadet Gassicourt, Brard et autres se sont occupés des moyens de prévenir les empoisonnements par les produits arsénicaux, soit en les colorant avec du bleu de Prusse ou de l'indigo, soit en les mélangeant avec quelques substances amères, selon qu'ils devraient servir à tel ou tel usage, qui décelerait le poison par la couleur et la saveur que prendraient les aliments : mais quand on considère les nombreux empoisonnements qui ont lieu par l'arsenic, et que l'on doit seulement attribuer à quelques accidents, on voit combien tous ces moyens sont insuffisants, et qu'il vaudrait mieux, s'il était possible, l'exclure entièrement du commerce. Ce serait un grand bienfait pour l'humanité que de pouvoir prévenir le crime, et par là n'en avoir plus à punir. (1)

(1) Je dois plusieurs de ces notes à la bienveillance de M. Chevallier, dont je lui conserverai une éternelle reconnaissance.

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

SIROP DES CINQ RACINES.

SYRUPUS CUM QUINQUE RADICIBUS COMPOSITUS.

℞.	Racines sèches d'Ache (*Apium graveolens*).	62,5
	—— de Fenouil (*Fœniculum dulce*).	62,5
	—— de Persil (*Apium petroselinum*).	62,5
	—— d'Asperge (*Asparagus officinalis*).	62,5
	—— de petit Houx (*Ruscus aculeatus*).	62,5
	—— Sirop simple (*Syrupus simplex*).	1875

Coupez les racines en tranches minces, et faites-les infuser dans un kilogramme d'eau bouillante 125 grammes; au bout de douze heures passez sans expression, et conservez la liqueur dans un lieu frais. Faites une seconde infusion des racines avec deux kilogrammes d'eau; passez avec une légère expression; décantez la liqueur, mélangez-la au sirop de sucre; portez sur le feu, et tenez en ébullition jusqu'à ce que le sirop ait perdu en poids une quantité égale au poids de la première infusion; ajoutez-y rapidement celle-ci, et passez.

GELÉE DE LICHEN D'ISLANDE.
GELATINA CUM LICHENE ISLANDICO.

℞. Lichen d'Islande (*Physcia islandica*). 128
Sucre (*Saccharum album*). 250
Colle de poisson incisée (*Ichthyocolla*). 8

Faites chauffer le lichen avec une suffisante quantité d'eau, et entretenez la liqueur à l'ébullition pendant une heure pour avoir une solution très concentrée; passez avec expression; laissez déposer la liqueur et décantez; remettez-la sur le feu; ajoutez-y le sucre et la colle de poisson que vous aurez ramollie par une macération préalable dans 60 grammes d'eau froide; remuez continuellement jusqu'à ce que la liqueur entre en ébullition; à partir de ce moment entretenez une ébullition douce jusqu'à ce que la matière soit assez concentrée pour se prendre en gelée par le refroidissement; enlevez alors la pellicule qui se sera formée à la surface, et coulez la gelée dans un pot que vous porterez dans un lieu frais.

Quelquefois les médecins prescrivent la gelée de lichen privée du principe amer; pour l'obtenir il faut se servir de lichen que l'on a lavé en le faisant tremper pendant trois jours dans de l'eau froide que l'on renouvelle toutes les six heures, ou en le plongeant à trois reprises dans de l'eau froide dont on élève à chaque fois la température jusqu'à 60 degrés.

EXTRAIT ALCOOLIQUE DE VALÉRIANE.
EXTRACTUM VALERIANÆ ALCOOLE PARATUM.

℞. Racine de Valériane (*Valeriana officinalis*). . . . 500
Alcool à 21° Cart. (56 cent.) (*Alcool*). 1750

Réduisez la valériane en poudre demi-fine; humectez-la avec une livre de l'alcool prescrit; tassez-la convenablement entre deux diaphragmes dans un cylindre en étain; après douze heures lessivez avec le reste de l'alcool; quand la dernière portion d'alcool aura pénétré dans la poudre, tenez celle-ci couverte par une couche d'eau, et arrêtez l'opération aussitôt que le liquide qui s'écoulera fera naître un précipité en tombant dans les premières liqueurs.

Distillez les teintures alcooliques au bain-marie pour en retirer toute la partie spiritueuse, et achevez l'évaporation au bain-marie jusqu'en consistance d'extrait.

ONGUENT DE STYRAX.
UNGUENTUM CUM STYRACE.

℞.	Huile de Noix (*Oleum Nucum*)	375
	Styrax liquide (*Styrax liquidum*).	250
	Colophane (*Colophania*).	500
	Résine Elémi (*Resina Elemi*).	250
	Cire jaune (*Cera flava*).	250

Faites fondre la colophane, la cire et la résine élémi à une très douce chaleur; retirez la bassine du feu, ajoutez le styrax; quand il sera liquéfié ajoutez l'huile de noix, passez à travers un linge, et agitez l'onguent jusqu'à refroidissement.

VIN D'OPIUM COMPOSÉ.
(*Laudanum liquide de Sydenham.*)
VINUM CUM OPIO COMPOSITUM.

℞.	Opium choisi et coupé en morceaux (*Opium electum*)	64
	Safran incisé (*Crocus sativus*).	32
	Cannelle concassée (*Laurus cinnamomum*). . . .	4
	Girofles concassés (*Caryophyllus arom.*). . . .	4
	Vin de Malaga (*Vinum malacense*).	500

Mettez le tout dans un matras; faites macérer pendant quinze jours; passez, exprimez fortement, et filtrez.

N. B. 20 gouttes de ce médicament pèsent 15 grains et représentent un grain d'extrait d'opium.

SOUS-DEUTO SULFATE DE MERCURE.
(*Turbith minéral.*)
SUB-SULFAS HYDRARGYRICUS.

℞.	Deuto-sulfate de mercure (*Sulfas hydrargyricus*).	500
	Eau bouillante (*Aqua bulliens*)	7500

Réduisez le sulfate de mercure en poudre fine après l'avoir desséché, mettez-le dans une terrine de grès et versez dessus l'eau *bouillante,* en ayant soin d'agiter continuellement la masse avec une spatule pour faciliter l'action de l'eau sur le sel. Celui-ci se transformera en une poudre jaune, qui est le turbith minéral; décantez alors le liquide, lavez la poudre à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante et faites-la sécher.

L'essentiel pour avoir de beau turbith est que le sulfate que l'on emploie soit exempt de proto-sulfate; on s'en assure en dissolvant dans l'eau une petite quantité du sulfate qu'on veut essayer; on verse ensuite dans la liqueur une dissolution de sel marin, qui ne donne point de précipité si le sulfate est à l'état de deuto-sulfate, et qui dans le cas contraire donne un précipité blanc de proto-chlorure proportionnel à la quantité de proto-sulfate existant dans le sel mercuriel.

N. B. La condition pour obtenir du deuto-sulfate de mercure est de prolonger l'action de l'acide sulfurique sur le métal jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'acide sulfureux.

ACIDE CYANHYDRIQUE.

(*Acide prussique médicinal.*)

ACIDUM CYANHYDRICUM AQUA DILUTUM.

℞. Cyanure de mercure (*Cianuretum hydrargyricum*). 64
Acide chlorhydrique (*Acidum chlorhydricum*). 42

Réduisez le cyanure en poudre, et introduisez-le dans une petite cornue de verre tubulée et placée sur un fourneau. Adaptez au col de cette cornue un tube de 0m, 35 environ de longueur sur 15mm de diamètre. Remplissez la première moitié de ce tube avec des fragments de carbonate de chaux (marbre) et l'autre avec du chlorure de calcium. A ce premier tube, qui doit être disposé sur un support presque horizontalement, ajoutez-en un deuxième d'un plus petit diamètre courbé à angle droit, et plongeant jusqu'aux deux tiers dans un tube gradué, entouré d'un mélange de sel marin et de glace pilée.

L'appareil étant disposé et les jointures bien lutées, versez par la tubulure de la cornue l'acide chlorhydrique; bouchez, laissez réagir à froid pendant quelques instants, puis chauffez graduellement

et avec précaution pour que la réaction soit lente et successive. Lorsqu'elle sera terminée il faudra promener à distance un charbon ardent dans toute la longueur du gros tube, afin d'en chasser l'acide cyanhydrique qui pourrait s'y être condensé.

On enlevera ensuite le tube gradué ; on examinera jusqu'à quelle hauteur s'élève le liquide, et l'on y ajoutera six fois autant d'eau distillée en volume. Si on n'avait pas de tube gradué à sa disposition, on peserait l'acide et on le mélangerait de 8,5 fois son poids d'eau; mais il faut avoir dans ce cas la précaution préalable de tarer à l'avance l'éprouvette vide et munie d'un bon bouchon, afin de ne pas se trouver exposé à la vapeur hydrocyanique pendant la pesée. Cet acide est excessivement délétère. On doit le conserver dans des flacons bouchés à l'émeri et le placer à l'abri de la lumière. On emploie généralement à cet usage des flacons en verre bleu.

ACIDE SUCCINIQUE IMPUR.

(*Sel volatil de Succin.*)

ACIDUM SUCCINICUM PYROGENEUM.

℞ Succin (*Succinum*) 1000

Introduisez-le dans une cornue de grès ou de verre lutée à laquelle seront adaptés une allonge et un récipient en verre. Chauffez modérément, le succin fondra, se boursouflera, et dégagera des vapeurs abondantes épaisses. En même temps il se condensera dans l'allonge et le récipient sous forme de cristaux une certaine quantité d'acide succinique imprégné d'eau et d'une matière huileuse; enlevez avec une plume cet acide succinique avant qu'il soit délayé et entraîné par une trop grande quantité d'huile ; continuez ainsi en ménageant le feu tant qu'il se produira des cristaux d'acide succinique ; changez le récipient lorsqu'il ne s'en produira plus et poussez le feu plus vivement : la masse cessera de se boursouffler, la distillation marchera rapidement, et vous recueillerez une huile volatile particulière ; continuez ainsi jusqu'à ce qu'il ne se produise plus rien.

Le premier produit obtenu est de l'acide succinique impur; en cet état on l'appelait autrefois *Sel volatil de succin.*

PROTO-ACÉTATE DE MERCURE.

(*Terre foliée mercurielle.*)

ACETAS HYDRARGYROSUS.

℞. Proto-nitrate de mercure cristallisé (*Nitras hydrargyrosus*). 60
Acétate de soude (*Acetas sodicus*). . . . Q. S.

Dissolvez le nitrate de mercure dans trois à quatre fois son poids d'eau légèrement acidulée; faites d'une autre part une dissolution d'acétate de soude marquant 15 degrés environ à l'aréomètre.

Versez peu à peu l'acétate de soude dans le nitrate de mercure jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; mettez un léger excès d'acétate de soude afin d'être certain qu'il ne reste point de nitrate mercureux en solution; réunissez le précipité; lavez-le avec un peu d'eau distillée froide; faites égoutter, et séchez à l'abri de la lumière.

ACÉTATE D'AMMONIAQUE LIQUIDE.

(*Esprit de Mindererus.*)

ACETAS AMMONICUS AQUA SOLUTUS.

℞. Acide acétique (*Acidum aceticum*) à 3°. . . . 500
Carbonate d'ammoniaque (*Carbonas ammonicus*) . . Q. S.

Chauffez légèrement l'acide acétique; ajoutez-y par petits fragments le carbonate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès; filtrez et conservez dans un flacon bien bouché. 1000 parties d'acide acétique à 3 degrés exigent 60 à 70 de carbonate d'ammoniaque pour leur saturation; la liqueur saturée marque 5 degrés à l'aréomètre.

Le médicament employé autrefois sous le nom d'esprit de Minderer ou de Mindererus n'était autre que l'acétate d'ammoniaque liquide, mais impur: on le préparait avec le vinaigre distillé et le sel volatil de corne de cerf.